

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ КОБАЛЬТА В СТАЛЯХ

Н.В. Сташкова, Т. В. Агранович

АО «Институт стандартных образцов»

620219, г. Екатеринбург, ГСП-784 пр. Ленина 101, корп. 2 3

Сташкова Наталия Владимировна - заведующая лабораторией ЗАО «Институт стандартных образцов», кандидат химических наук  
Автор более 70-ти печатных работ по количественному анализу, в том числе 2-х монографий.

Агранович Татьяна Владимировна, старший научный сотрудник ЗАО «Институт стандартных образцов», кандидат химических наук  
Область научных интересов: разработка, совершенствование и метрологическое обеспечение методов КХА материалов черной металлургии. Автор более 42-х печатных работ

Предложен полярографический метод определения микроколичеств ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  %) кобальта в сталях без отделения сопутствующих ионов. Метод основан на использовании каталитической волны кобальта, возникающей в присутствии диметилглиоксима, азотистокислого натрия и фтористого аммония. Приведены оптимальные условия электровосстановления кобальта на ртутном каплюющем электроде в переменноточковом трапециидальном режиме. Разработана, аттестована и внедрена при анализе стандартных образцов методика определения кобальта в сталях и чистом железе.

Способ запатентован в Государственном реестре (Патент № 2065161 от 16 августа 1996 г.).

Методы аналитического контроля низких содержаний кобальта [1-7] при использовании в таких сложных многокомпонентных системах, как стали, предусматривают отделение сопутствующих элементов.

Для отделения, как правило, используются длительные процедуры ионного обмена [1], осаждения [1, 2], экстракции [7], что исключает возможность экспрессного определения кобальта, поэтому совершенствование методов определения малых концентраций кобальта (менее  $10^{-2}$  %) в сталях остается до сих пор актуальной задачей.

Целью настоящей работы явилось повышение селективности полярографического метода опреде-

ления кобальта по каталитической волне, возникающей в присутствии диметилглиоксима (ДМГ) и нитрита натрия [3-6], как наиболее перспективного по литературным данным, для определения низких содержаний кобальта.

Все исследования проводили на полярографе ПУ-1, регистрируя полярограмму на ртутном каплюющем электроде относительно донной ртути в переменноточковом трапециидальном режиме, после предварительного продувания раствора аргоном в течение трех минут.

Для подавления влияния железа в раствор вводили фтористый аммоний, предупреждающий образование гидроксида железа, сорбирующего ко-

Таблица 2

Влияние концентрации спиртового раствора ДМГ на высоту волны кобальта ( $C_{Co} = 0,003 \text{ мкг/см}^3$ )

Концентрация ДМГ, моль/дм <sup>3</sup>	Высота волны, мм
0,0004	73
0,001	82
0,002	84
0,004	82
0,005	43
0,01	12

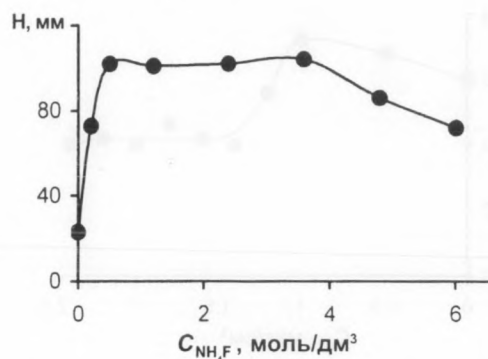


Рис. 1. Зависимость высоты волны кобальта от концентрации фтористого аммония

Как видно из рисунка, постоянная высота волны наблюдается в диапазоне концентраций фтористого аммония от 0,5 до 3,6 моль/дм<sup>3</sup>. Предпочтительной следует считать область концентраций от 1 до 3 моль/дм<sup>3</sup>, поскольку при более низкой концентрации не достигается полного связывания железа во фторидный комплекс.

Следует заметить, что описанный эффект наблюдается только в растворах кобальта, содержащих ДМГ, азотистокислый натрий и фтористый аммоний. Исключение одного из компонентов системы приводит к потере чувствительности реакции (Табл. 1).

Таблица 1

Влияние состава раствора на высоту каталитической волны кобальта ( $C_{Co} = 0,004 \text{ мкг/см}^3$ )

Состав раствора	Высота волны, мм
ДМГ + $\text{NaNO}_2$	37
$\text{NH}_4\text{F}$ + $\text{NaNO}_2$	25
ДМГ + $\text{NH}_4\text{F}$	13
ДМГ + $\text{NH}_4\text{F}$ + $\text{NaNO}_2$	113

Концентрация ДМГ не оказывает влияния на высоту волны кобальта в диапазоне от 0,001 до 0,003 моль/дм<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации ДМГ нежелательно из-за его низкой растворимости в водных растворах, а избыток спиртового раствора приводит к снижению чувствительности реакции (Табл. 2).

Влияние pH раствора представлено на рис. 2, из которого следует, что оптимальным является диапазон pH 8,2–8,5. Концентрация хлоридно-аммиачного буферного раствора в пределах 0,05–1 моль/дм<sup>3</sup> не оказывает влияния на восстановление кобальта. Поскольку растворы с концентрацией 0,1–0,2 моль/дм<sup>3</sup> обладают достаточной буферной емкостью, дальнейшее увеличение концентрации буферного раствора нецелесообразно.

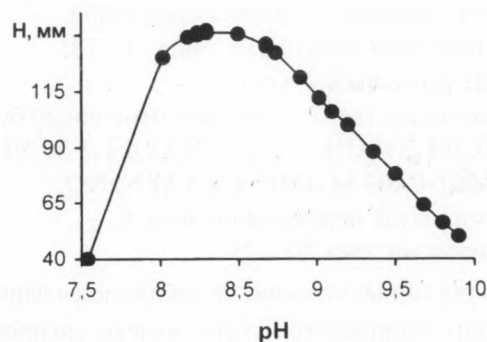


Рис. 2. Зависимость высоты волны кобальта от pH раствора

Представленная на рис. 3 зависимость высоты волны кобальта от концентрации нитрита натрия показывает, что оптимальной является область концентрации 1–2,5 моль/дм<sup>3</sup>.

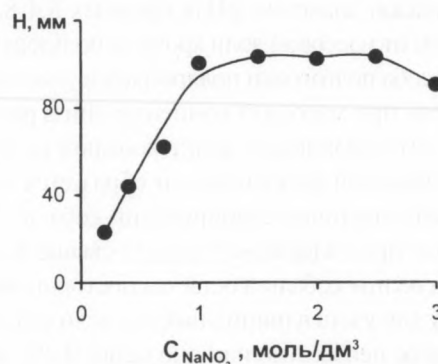


Рис. 3. Зависимость высоты волны кобальта от концентрации нитрита натрия

Прямо пропорциональная зависимость высоты волны от концентрации кобальта наблюдается в диапазоне 0,0001-0,008 мкг/см<sup>3</sup>. При массовой концентрации кобальта свыше 0,008 мкг/см<sup>3</sup> искажается форма пика и изменяется наклон градуировочного графика (рис. 4); нижняя граница - 0,0001 мкг/см<sup>3</sup> обусловлена только наличием примеси кобальта в реактивах и может быть снижена при дополнительной их очистке.

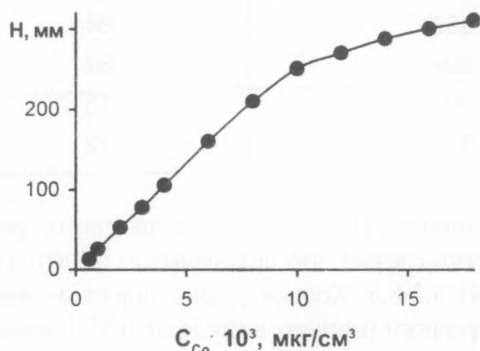


Рис. 4. Зависимость высоты волны от концентрации кобальта;  $E_p = -1,15\text{В}$ , амплитуда тока 4.

Таким образом, оптимальными условиями определения кобальта являются следующие:

- потенциал максимума пика -1,15В;
- рН раствора 8,2-8,5;
- состав раствора: хлоридно-аммиачный буфер (0,2М  $\text{NH}_4\text{OH} + 0,2 \text{М} \text{NH}_4\text{Cl}$ ); 1-3 М  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 0,001-0,003 М ДМГ; 1-2,5 М  $\text{NaNO}_2$
- амплитуда переменного тока 4;
- диапазон тока 10 - 25.

В указанных условиях не наблюдается влияния следующих компонентов стали: железа, молибдена, вольфрама, марганца, меди, а также примесей цинка, свинца и висмута. Ванадий образует растянутую необратимую волну, и при соотношении с кобальтом более 10:1 его следует вводить в градуировочный график. В присутствии хрома наблюдается предволна в области потенциалов - (0,9)-(1,07) В, которая при массовой доле хрома свыше 5% мешает определению. Для устранения влияния хрома достаточно сузить диапазон значений рН в пределах 8,4-8,5 и в зависимости от массовой доли хрома использовать два разных способа подготовки полярографируемого раствора. Никель при массовой концентрации в растворе 0,01-1 мкг/см<sup>3</sup> увеличивает волну кобальта на 6-10%, при более высокой концентрации образуется глиоксимат никеля, частично сорбирующий кобальт. Установлено, что при содержании никеля свыше 1,2 мкг/см<sup>3</sup>, высота волны кобальта остается постоянной (рис. 5), поэтому для учета влияния никеля, если его содержание в пробе неизвестно или оно менее 0,2%, достаточно ввести никель в пробу и градуировочный график из расчета 0,2%.

Таким образом оптимизация условий поляро-

графического определения кобальта позволила не только увеличить селективность метода, но и значительно ( $\approx$  в 10 раз) повысить его чувствительность.

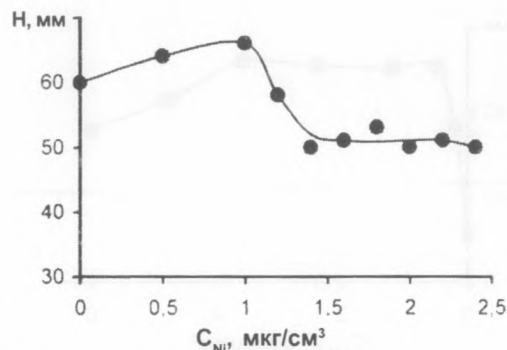


Рис. 5. Зависимость высоты волны кобальта от содержания никеля в растворе;  $C_{Co} = 0,002 \text{ мкг/см}^3$

По результатам исследований разработана, метрологически аттестована и внедрена при анализе государственных стандартных образцов методика определения  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  % кобальта в сталях и чистом железе, не требующая отделения сопутствующих элементов (Аттестат КП 502-93). Результаты определения кобальта в стандартных образцах и синтетических смесях, имитирующих состав стали, представлены в табл. 3.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 12353. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения кобальта. М.: Издательство стандартов, 1983
2. ГОСТ 2604.14. Чугун легированный. Методы определения кобальта. М.: Издательство стандартов, 1987
3. Bobrowski A. Polarographic Methods for Cobalt Determination Based on Adsorption-Catalytic Effects in Cobalt (II) - Dioksim-Nirate systems. // Anal. Chem. 1989.V 61. p. 2178-2184
4. Васильева Л.Н., Юстус З.Л., Коган Н.В. Определение малых количеств кобальта в сложных по составу продуктах методом полярографии переменного тока. // ЖАХ. 1974. т. 29. вып. 9. с. 1754-1757.
5. Прохорова Г.В., Торочешникова И.И., Шпигун Л.К. Осциллографическое определение примесей никеля и кобальта в особо чистом железе и бедных железных рудах. //ЖАХ. 1974. т. 29. вып. 10. с. 2061-2063
6. Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Торочешникова И.И. и др. Диметилглиоксим - реагент для вольтамперометрического определения никеля (II) и кобальта (II). // Вестник МГУ-1991, сер. Химия, т. 32, №2, с. 107-118
7. Шорина З.Г., Агранович Т.В., Стаскова Н.В. и др. Новые методы аттестации стандартных образцов. Тематич. сб. науч. тр.// М.: Металлургия, 1981, с. 51-54.

Таблица 3

Результаты определения кобальта полярографическим методом в СО и синтетических смесях.

Нормативы контроля погрешности рассчитаны в соответствии с [8,9]

№СО, синтетическая смесь	Аттестовано Со, % (С)	Получено Со, % ( $\bar{X}$ )	$ \bar{X}-C $ , %	$K_T$	$ \bar{X}_1-\bar{X}_2 $ , %	D
C/c (1)	0,0028	0,0031	0,0003	0,0005	0,0004	0,0011
C/c (2)	0,00057	0,00054	0,00003	0,00024	0,00007	0,00046
C1	0,0033	0,0037	0,0004	0,0005	0,0008	0,0011
C1a	0,0007	0,0008	0,0001	0,0003	0,0002	0,0005
C96	0,0099	0,0095	0,0004	0,0010	0,0010	0,0019
C246	0,0172	0,0177	0,0005	0,0013	0,0011	0,0025
003	0,008	0,008	--	0,001	0,001	0,002
004	0,010	0,009	0,001	0,001	0,001	0,002
005	0,008	0,009	0,001	0,001	0,001	0,002

**Примечание:**  $K_T$  - норматив оперативного контроля точности ( $P=0,85$ ),  
D - норматив контроля воспроизводимости ( $P=0,95$ ,  $N=2$ )

8. М 19-90. Методика математико-статистической обработки результатов установления химического состава стандартных образцов -Свердловск, 1990

9. МУ МО 14-1-3-90. Методические указания. Аттестация нестандартизованных методик количественного химического анализа. Свердловск, 1990.

\* \* \* \* \*

### Расценки на рекламу в журнале «Аналитика и контроль» :

**1/1 стр.  
ч/б 300 у.е.  
цвет 500 у.е.**

**1/2стр.  
ч/б 170 у.е.**

**1/4 стр.  
ч/б  
90 у.е.**

Одна условная единица равна одному доллару США. Оплата в рублях по курсу ММВБ на день выписки счета

#### Наценки

последняя страница  
обложки + 100%  
2-я и 3-я страница  
обложки + 50 %

#### Скидки

От количества публикаций рекламы:  
2 публикации -5%,  
3 публикации -10%,  
4 публикации -15%,  
Отечественным производителям -20%